大型研究設備

フェムト秒・ピコ秒化学反応観測システム

極短パルスレーザー技術の進歩により，超高速分光法が，物理や化学の分野における一般的な手法になりつつある。しかし用いる試料や手法に応じて，必要となるレーザー光の波長およびパルス幅などが異なる場合が多く，一つのレーザーシステムにおいて，波長やパルス幅を任意に選択することができれば，応用範囲が急速に広がることは間違いない。そこで今回，（1）1 kHzの繰り返し周波数で1 μJ以上の強度を保ち，（2）紫外から赤外まで二色で連続波長可変であり，（3）ピコ秒レーザーとフェムト秒レーザーとが同期する，新しいレーザーシステムを導入した。図1にレーザーシステムのブロック図を示す。新システムでは，2台のフェムト秒モード同期チタンサファイアレーザー（ML Ti:Sapphire）間のジッターを位相制御し，それぞれピコ秒およびフェムト秒のチタンサファイア再生増幅器（RGA）のシード光としている。ピコ秒RGAからの出力は，波長790 nm，パルス幅約4 ps，パルスエネルギー約3 mJ，フェムト秒RGAからの出力は，波長800 nm，パルス幅約200 fs，パルスエネルギー約2 mJであった。繰り返しはともに1 kHz，RGA間でのジッターは約4 psである。フェムト秒RGAは，加段増幅することにより，約10 mJのフェムト秒パルスの発生も可能である。ピコ秒RGAからの出力光を二つに分け，光パラメトリック発生・増幅システム（OPA）の励起光源として各々用いた。フェムト秒RGAからの出力光も二つに分け，片方はOPAの励起光源に，もう片方は2倍波から4倍波までの高調波発生に用いている。ピコ秒OPAの波長域は，図2に示すように和周波や差周波と組み合わせることにより，片方が230–11200 nm，もう片方が189–2700 nmまで，これら全領域において1 μJ以上の強度を保ったまま連続波長可変である。本装置を用いて，液体中に存在する中性およびイオンクラスターの光解離，再配向および余剰エネルギーの散逸過程のダイナミックスの研究が現在行われている。分子線装置と結合させて気相中の化学反応過程を観測する実験も可能である。

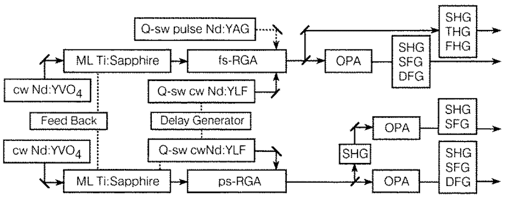


図1　ブロック図
cw Nd:YVO$_4$，ダイオード励起cw Nd:YVO$_4$レーザー；ML Ti:Sapphire，フェムト秒モード同期チタンサファイアレーザー；Q-sw cw Nd:YLF，Q-スイッチcw Nd:YLFレーザー；Q-sw pulse Nd:YAG，Q-スイッチパルスNd:YAGレーザー；fs-RGA，フェムト秒再生増幅器；ps-RGA，ピコ秒再生増幅器；OPA，パラメトリック増幅器；SHG，第二高調波発生；THG，第三高調波発生；FHG，第四高調波発生；SFG，和周波発生；DFG，差周波発生

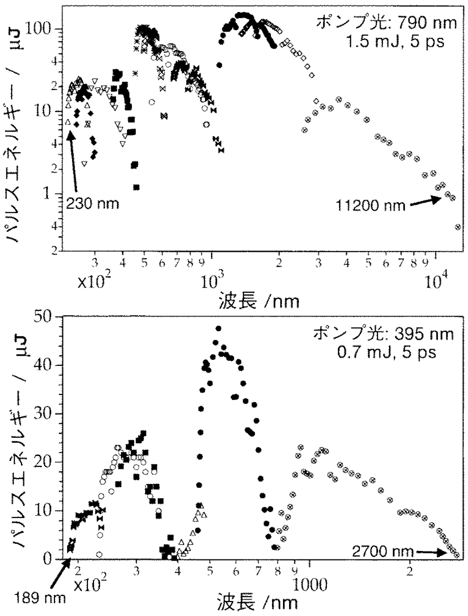
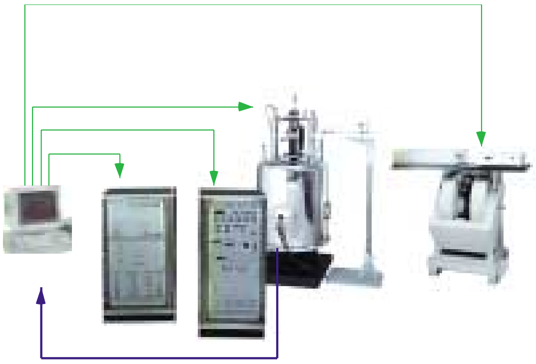
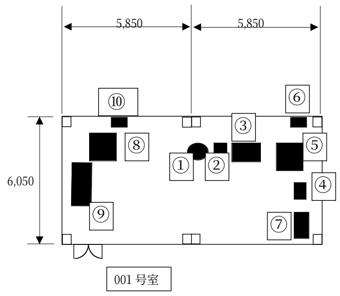


図2　ピコ秒OPAの波長域
基本波励起（上）
二倍波励起（下）

W-band（95 GHz）パルス電子スピン共鳴測定装置



High-Frequency / High-Field Pulsed ESR (Bruker E680)



分子物質開発センター内極低温棟００１号室平面図
Wバンド FT ESR装置　①Wバンド超伝導磁石②Wバンドマイクロ波ブリッジ③分光観測・制御ユニット④観測・制御用ワークステイション⑤パルスXバンド電磁石⑥電磁石電源・冷却水循環装置⑦液体窒素自動供給装置
Xバンド CW ESR装置　⑧CW・Xバンド電磁石⑨CW・Xバンド分光器⑩電磁石電源・冷却水循環装置

本研究所は，材料科学分野における最先端・学術研究のセンター的役割を担っている。これまで有機超伝導体や金属クラスターなど多くの高機能分子素子を生み出してきた。最近炭素クラスター・フラーレンの出現，超伝導体の種類の多様化など，分子素子材料の新しい時代を迎えている。また，生体関連分子・金属錯体のクラスターや生体無機分子の研究などが急速に進みつつある。新物質の出現・生体関連分子への注目と時をあわせるように，電子スピン共鳴測定装置に関する方法論にも新時代が到来している。つまりパルス・フーリエ変換測定法を駆使し２次元表示する二次元パルスESR法と高磁場・高周波数マイクロ波ESR法である。方法論の革命は，新分子素子や生体関連分子の電子物性測定研究に質的変化を与える。

平成１０年度補正予算によりW-band（95 GHz）パルス電子スピン共鳴測定装置が導入され，全国大学間共同利用機器として分子物質開発センター内極低温棟００1号室に設置された。ESR設備全体の構成を以下に示す。

Xバンド CW ESR装置一式
（Qバンド測定アタッチメント付）

1）電磁石及び電源
　電磁石直径：　10インチ（25センチ）
　最大磁場：　1.48 T

2）分光計
　a. Xバンドマイクロ波ブリッジ
　発振周波数：　9.2～9.9 GHz
　出力：　最大400 mW（ガン発振器）
　b. Qバンドマイクロ波ブリッジ
　発振周波数：　34 GHz
　出力：　最大80 mW（ガン発振器）

3）共振器
　a. Xバンド用矩形型標準キャビティ
　共振モード：　TE102
　光透過率：　50%
　最大サンプル径：10 mm
　Q値：　6000以上（無負荷時）
　b. Qバンド用円筒型標準キャビティ
　共振モード：　TE011
　最大サンプル径：2 mm又は3 mm
　Q値：　12000以上（無負荷時）

4）極低温温度可変装置
　温度範囲：　1.9 Kから室温
　制御精度：　±0.1 K

Wバンド FT ESR装置一式
（Xバンド FT ESR装置，並びにパルスENDOR装置付）

1）Wバンド 基本性能
　測定領域：　93.6～94.4 GHz
　測定感度：　2×107 spins/GHz

2）Wバンド 共鳴器
　共鳴器モード：　TE011
　共鳴器チューニング幅：10 GHz
　共鳴器バンド幅：40 MHz
　共鳴器Q値：　2400(室温，無負荷時)

3）Wバンド用超伝導磁石
　主磁石（超伝導）掃引範囲：0～6 T
　補助磁石（室温）掃引範囲：0～70 mT

4）Xバンド測定部
　電磁石直径：　10インチ（25センチ）
　最大磁場：　1.48 T

5）FT用共振器
　形式：　ダイエレクトリック
　最大試料管径：　5 mm

6）パルス　ENDOR／三重共鳴装置
　アンプ出力：　200 W以上
　周波数範囲：　0.3～150 MHz

7）極低温温度可変装置
　XバンドFT：　4.2 Kから室温（精度±0.1 K）
　WバンドFT／CW：4.2 Kから室温（精度±0.1 K）

極端紫外光実験設備

高速で運動する電子はシンクロトロン放射（SR）と呼ばれる光を円軌道の接線方向に放出する。このSRは極端紫外からX線にわたる領域での理想的な光であり，分子科学の重要な研究手段の一つである。昭和55年度から観測システムの製作が，昭和56年度から光源加速器本体の建設が始まり，昭和57年度から極端紫外光実験施設が発足し，58年11月に試運転に成功した。59年9月から所内外の利用実験を開始し数多くの研究が進行している。

この極端紫外光源（ニックネーム，UVSOR）本体は，750 MeVの電子ストレージング（最高貯蔵電流，500 mA）であり，その入射器は15 MeVの線型加速器を前段加速器とする600 MeVのシンクロトロンである。通常の偏向部では数Åまでの，また超伝導ウィグラーでは約2Åまでの極端紫外光が利用できる。さらにアンジュレータからは波長可変の輝度の高い準単色光が得られる。研究の対象は気相及び凝縮相であり，主として次の6つの分野に力点を置いている。

①分光，②光電子分光，③光化学，④化学反応素過程，⑤固体・表面光化学，⑥光励起新物質合成

最近新しいテーマとして，レーザーとSRの組み合わせ分光実験にも取り組んでいる。

現在建設，改造中のものも含めて20組の観測システム（ビームライン）が存在する。保有している分光器は，1m瀬谷－波岡型分光器2台，平面回折格子分光器3台，3m直入射分光器2台，2.2m定偏角斜入射分光器1台，2mグラスホッパー型斜入射分光器1台，15m定偏角斜入射分光器1台，直入射斜入射複合型分光器1台，結晶分光器2台，赤外干渉計2台及びマーチン・パプレット型遠赤外干渉計1台，ドラゴン型斜入射分光器1台，多層膜分光器1台である。

ストレージリングの電子ビームを用いて自由電子レーザーの研究も行い，平成4年3月に紫色の光発振に成功後，平成8年9月に円偏光オプティカルクライストロン利用による短波長発振を世界に先がけて行うなどの成果を挙げ，現在，研究を継続中である。